

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



551935

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

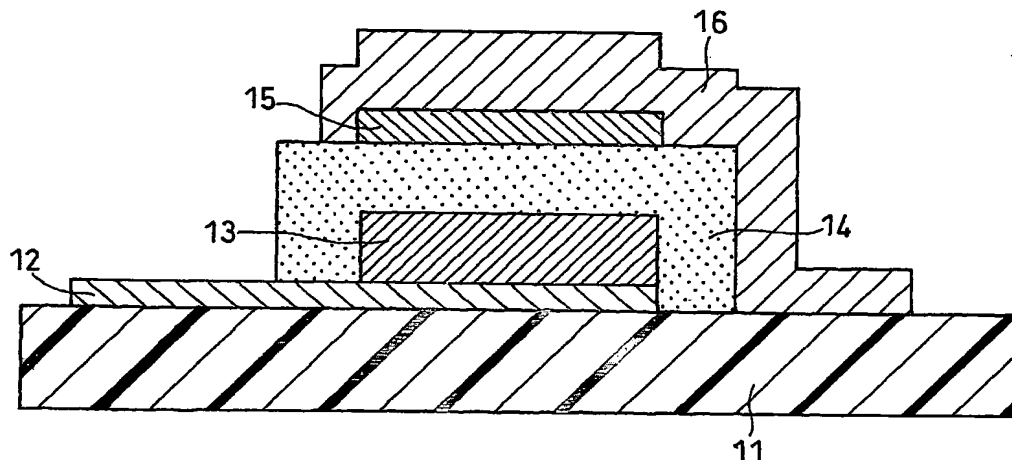
(10) 国際公開番号
WO 2004/093236 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/36, H01B 1/06 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005424 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇賀治 正弥 (UGAJI, Masaya). 美濃 辰治 (MINO, Shinji). 柴野 靖幸 (SHIBANO, Yasuyuki). 伊藤 修二 (ITO, Shuji).
(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004) (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-113850 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID CELL CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質およびそれを含んだ全固体電池



(57) Abstract: A solid electrolyte composed of Li, O, P and a transition metal element is disclosed. In such a solid electrolyte, decrease in valence of phosphorus atom can be suppressed since a transition element T is more preferentially reduced than phosphorus. Consequently, decomposition of the solid electrolyte ascribed to decrease in valence of phosphorus atom is suppressed, and thus the ionic conductance is kept high even in a wet atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、Li、O、P および遷移金属元素からなる固体電解質に関する。このような固体電解質においては、リン原子よりも遷移金属元素Tが優先的に還元されるために、リン原子の価数の減少を抑制することができる。これにより、リン原子の価数が減少することによる固

[続葉有]

WO 2004/093236 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体電解質およびそれを含んだ全固体電池

技術分野

本発明は、全固体電池、特に全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質、ならびにその固体電解質を含む全固体電池に関する。

背景技術

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が、非常に大きくなってきている。

上記のような用途に用いられる電池においては、従来から、イオンを移動させる媒体として、有機溶媒のような液体からなる電解質が使用されている。このため、電池からの電解質の漏液などの問題が生じる可能性がある。

このような問題を解決するために、液体の電解質の代わりに、固体電解質を用いる全固体電池の開発が進められている。中でも、全固体リチウム二次電池は、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。これは、Liが小さな原子量を有し、そのイオン化傾向が最も大きく、また電気化学的に最も卑な金属であるため、例えば、Li金属を負極活物質に用いると高い起電力が得られるからである。

上記全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質としては、例えば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。特に、オルトリン酸リチウム

(Li_3PO_4) に窒素Nを導入して得られる窒化リン酸リチウム ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ($x=2.8, 3z+2y=7.8$)) は、酸化物系の材料であるにも関わらず、 $(1\sim 2) \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の非常に高いリチウムイオン伝導性を有することが報告されている (米国特許第 5, 597, 660 号を参照のこと)。

ところが、上記窒化リン酸リチウムが湿潤雰囲気中に曝されると、窒化リン酸リチウムを構成するリン原子 (P) は、湿潤雰囲気中の水分子と反応する。このとき、リン原子は、+5 価の酸化状態からより低い酸化状態に還元される。これにより、窒化リン酸リチウムが分解してしまい、そのイオン伝導性が著しく低下する。

このようなイオン伝導性の低下が生じると、窒化リン酸リチウムからなる固体電解質を用いる全固体電池では、内部インピーダンスが増加する。このため、その充放電レート特性が著しく損なわれてしまう。

さらに、湿潤雰囲気下でのイオン伝導性の低下は、リン酸リチウムでも見られる。従って、このようなイオン伝導性の低下は、リン酸リチウムを骨格構造に持つ固体電解質材料において、本質的な問題である。

そこで、本発明は、湿潤雰囲気下でも、イオン伝導性の低下を抑制することができる固体電解質、ならびにそのような固体電解質を用いる全固体電池を提供することを目的とする。

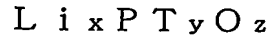
発明の開示

本発明は、Li、O、P および遷移金属元素からなる固体電解質に関する。

上記固体電解質において、遷移金属元素は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt および Au よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが

好ましい。

上記固体電解質が、以下の式：



(ここで、Tは遷移金属元素を表し、 $x = 2 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、 $z = 3.5 \sim 8$) によって表される組成物であることが好ましい。

上記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 0.5$ 、および $z = 3.5 \sim 4$ であることがさらに好ましい。

上記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.505 \sim 7$ であることがさらに好ましい。

上記式において、 $x = 2.01 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.52 \sim 8$ であることがさらに好ましい。

本発明は、また、正極、負極、および正極と負極との間に配置された、上記固体電解質を備える全固体電池に関する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の固体電解質を備える全固体電池の縦断面図を概略的に示す。

図2は、実施例において作製した試験セルの縦断面図を概略的に示す。

図3は、固体電解質上に、集電体の代わりに、Li金属層が形成された試験セルの縦断面図を概略的に示す。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の固体電解質およびその固体電解質を用いた全固体電池について説明する。

本発明の固体電解質は、リチウム(Li)、リン(P)、酸素(O)ならびに遷移金属元素Tからなる。例えば、この固体電解質は、リン酸

リチウムと遷移金属元素Tとからなる。この場合、遷移金属元素Tは、原子レベルでリン酸リチウムに取り込まれていてもよいし、リン酸リチウムと遷移金属元素Tが粒子レベルで混合されていてもよい。また、本発明の固体電解質は、上記遷移金属元素Tの代わりに、遷移金属酸化物、またはリチウム含有遷移金属酸化物と、リン酸リチウムとから構成されてもよい。

このように、本発明の固体電解質には、遷移金属元素Tが含まれている。遷移金属元素Tは、リン原子と比較して、還元性が高く、かつ容易に価数が増減し得る。このような遷移金属元素Tを含む固体電解質が湿潤雰囲気中に曝された場合、リン原子よりも、遷移金属元素Tが優先的に還元される。これにより、リン原子の大部分は、還元されずにもとの酸化数が維持され、固体電解質の分解が抑制される。従って、固体電解質の分解に起因するイオン伝導性の低下も抑制されることになる。

また、上記固体電解質を、式 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{T}_z\text{O}_z$ で表した場合、 $x = 2 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.5 \sim 8$ であることが好ましい。

本発明においては、上記のように、リン原子の還元を、遷移金属元素Tを添加することにより抑制している。このため、前記固体電解質を構成するリン酸リチウム中のリン原子に対する遷移金属元素Tのモル比 y （（Tのモル数）／（Pのモル数））が重要になる。上記のように、そのモル比 y は、 $0.01 \sim 1$ であることが望ましい。

リン原子に対する遷移金属元素Tのモル比 y が、 0.01 未満である場合には、リン原子の還元を十分に抑制することができない。

一方、リン原子に対する遷移金属元素のモル比が1を超える固体電解質と還元性の強いLi金属とを接触させた場合、前記固体電解質とLi金属との間に不可逆な反応が生じる可能性がある。固体電解質とLi金

属との間に不可逆な反応が生じると、 Li 金属は金属色を示さなくなる。また、このような固体電解質においては、固体電解質を構成するリン酸リチウムの骨格構造が壊れ、固体電解質のイオン伝導性が低下することになる。

更に、固体電解質が遷移金属元素 T の単体とリン酸リチウムとからなる場合、前記モル比 y が 0.5 を超えると電子伝導性が増加する。このような電子伝導性が増加した固体電解質を全固体電池の固体電解質として用いると、その全固体電池が充電状態にある場合に、当該固体電解質が自己放電する可能性がある。

また、上記固体電解質においては、種々の遷移金属元素 T の単体の他に、種々の遷移金属酸化物またはリチウム含有遷移金属酸化物を用いてもよい。用いる遷移金属元素 T の単体、遷移金属酸化物またはリチウム含有遷移金属酸化物の種類やリン酸リチウムとの混合比等によって、固体電解質の組成は変化する。このため、 x は 2 ~ 7 であることが好ましく、 z は 3.5 ~ 8 であることが好ましい。

次に、本発明の固体電解質の作製方法について説明する。

本発明の固体電解質は、例えば、リン酸リチウムおよび遷移金属元素 T の単体を原料として作製することができる。また、上記のように、遷移金属元素 T の単体の代わりに、遷移金属酸化物、またはリチウム含有遷移金属酸化物を用いてもよい。

また、用いられる代表的なリン酸リチウムとしては、オルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) が挙げられるが、他のリン酸リチウム (LiPO_3) や Li_2O と P_2O_5 の混合物などを用いることもできる。

以下に、リン酸リチウムと、遷移金属元素 T の単体、遷移金属酸化物またはリチウム含有遷移金属酸化物とから固体電解質を作製する方法について説明する。

(A) 遷移金属元素Tの単体およびリン酸リチウムからなる固体電解質
本発明の固体電解質は、種々の方法で作製することができる。例えば、
固体電解質の薄膜を作製する場合、その作製方法としては、真空下で行
われる薄膜作製法を用いることができる。

上記真空下で行われる薄膜作製方法としては、スパッタリング法、蒸
着法などが挙げられる。

上記スパッタリング法としては、例えば、マグネトロン、高周波発生
装置などの手段により、アルゴン（Ar）雰囲気下、酸素（O₂）雰
囲気下、あるいはアルゴンと酸素との混合雰囲気下において、ターゲッ
トをスパッタするスパッタリング法（例えば、rfマグネトロンスパッタ
リング法）などが挙げられる。

蒸着法としては、例えば、抵抗に通電することにより生じる熱で蒸着
源を加熱することにより蒸着を行う抵抗加熱蒸着法、イオンビームによ
り蒸着源にイオンビームを照射して蒸着を行うイオンビーム蒸着法、蒸
着源に電子ビームを照射して蒸着源を加熱することにより蒸着を行う電
子ビーム蒸着法、蒸着源にレーザーを照射して蒸着源を加熱すること
により蒸着を行うレーザーアブレーション法などが挙げられる。

例えば、スパッタリング法を用いて、固体電解質を作製する場合、タ
ーゲットとして、リン酸リチウムターゲットと遷移金属元素ターゲット
の両方のターゲットが用いられる。また、リン酸リチウムに、遷移金属
元素Tの単体を所定の混合比で混合してものを、ターゲットとして用い
ることもできる。

蒸着法を用いて固体電解質の薄膜を作製する場合には、リン酸リチウ
ム蒸着源と遷移金属元素蒸着源の両方が、蒸着源として用いられる。ま
た、リン酸リチウムに、遷移金属元素Tの単体を所定の混合比で混合し
たものを蒸着源として用いることもできる。

リン酸リチウムに遷移金属元素Tの単体を混合したものを、ターゲットまたは蒸着源として用いる場合、その混合比は、所望の固体電解質の組成に応じて、適宜調節される。

蒸着法を用いて固体電解質を作製する場合には、リン酸リチウムの蒸着に抵抗加熱蒸着法を用い、遷移金属元素Tの蒸着に電子ビーム蒸着法を用いるというように、リン酸リチウムおよび遷移金属元素Tに、異なる蒸着法を適用することも可能である。

固体電解質を作製する場合に用いられる遷移金属元素Tとしては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、銀(Ag)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、白金(Pt)、および金(Au)よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。もちろん、本発明の効果を損なわなければ、上記以外の遷移金属元素を用いることもできる。

このような固体電解質において、Li原子、リン原子および酸素原子の価数は、それぞれ+1価、+5価および-2価となる。遷移金属元素Tは、リン酸リチウム中に金属の状態で取り込まれていると考えられるため、0価とみなすことができる。

また、このような固体電解質を式 $\text{Li}_\alpha\text{P}\text{T}_\beta\text{O}_\gamma$ で表した場合、 $\alpha=2\sim3$ 、 $\beta=0.01\sim0.5$ 、および $\gamma=3.5\sim4$ であることが好ましい。

(B) 遷移金属酸化物とリン酸リチウムからなる固体電解質

本発明の固体電解質は、遷移金属酸化物とリン酸リチウムとから作製することもできる。この場合も、上記(A)のようなスパッタリング法や蒸着法を用いることができる。

用いられる遷移金属酸化物としては、酸化チタン(TiO_2)、酸化バナジウム(V_2O_5 、 VO_2)、酸化クロム(Cr_2O_3)、酸化マンガン(MnO_2 、 Mn_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、酸化コバルト(Co_3O_4 、 CoO)、酸化ニッケル(Ni_3O_4 、 NiO)、酸化銅(CuO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ニオブ

(Nb_2O_5)、酸化モリブデン(MoO_2 、 MoO_3)、酸化ルテニウム(RuO_2)、酸化銀(Ag_2O 、 Ag_2O_2)、酸化タンタル

(Ta_2O_5)、酸化タングステン(WO_3 、 WO_2)、酸化白金

(PtO 、 PtO_2)、および酸化金(Au_2O_3)よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。もちろん、本発明の効果を損なわなければ、これら以外の酸化物を用いることもできる。

このような固体電解質を式 $\text{Li}_\alpha\text{PT}_\beta\text{O}_\gamma$ で表した場合、

$\alpha = 2 \sim 3$ 、 $\beta = 0.01 \sim 1$ 、および $\gamma = 3.505 \sim 7$ であることが好ましい。

また、遷移金属酸化物とリン酸リチウムとからなる固体電解質は、式 $\text{Li}_a\text{PO}_b - \text{TcO}_d$ で表すこともできる。この場合、

$a = 2 \sim 3$ 、 $b = 3.5 \sim 4$ 、 $c = 0.01 \sim 1$ 、および $d = 0.005 \sim 3$ であることが好ましい。

(C) リチウム含有遷移金属酸化物とリン酸リチウムからなる固体電解質

また、リチウム含有遷移金属酸化物とリン酸リチウムとから、本発明の固体電解質を作製することもできる。このような固体電解質を、

式 $\text{Li}_\alpha\text{PT}_\beta\text{O}_\gamma$ で表した場合、 $\alpha = 2.01 \sim 7$ 、

$\beta = 0.01 \sim 1$ 、および $\gamma = 3.52 \sim 8$ であることが好ましい。

また、リチウム含有遷移金属酸化物とリン酸リチウムとからなる固体電解質を、式 $\text{Li}_a\text{PO}_b - \text{LicTde}$ で表すこともできる。この場

合、 $a = 2 \sim 3$ 、 $b = 3.5 \sim 4$ 、 $c = 0.01 \sim 4$ 、 $d = 0.01 \sim 1$ 、および $e = 0.02 \sim 4$ であることが好ましい。

上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、チタン酸リチウム (Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3)、バナジン酸リチウム (Li_3VO_4 、 LiVO_3)、クロム酸リチウム (Li_2CrO_4)、マンガン酸リチウム (LiMnO_4 、 Li_2MnO_2 、 LiMnO_2)、リチウム鉄酸化物 (LiFeO_2)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)、ジルコン酸リチウム (Li_4ZrO_4 、 Li_2ZrO_3)、ニオブ酸リチウム (Li_3NbO_4 、 LiNbO_3)、モリブデン酸リチウム (Li_2MoO_4)、タンタル酸リチウム (Li_3TaO_4 、 LiTaO_3)、およびタングステン酸リチウム (Li_2WO_4) よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。もちろん、本発明の効果を損なわなければ、上記以外のリチウム含有遷移金属酸化物を用いることもできる。

次に、本発明の固体電解質を用いる全固体電池について、図面を参照しながら説明する。図1に、本発明の固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池の縦断面図を示す。

図1の全固体リチウム二次電池は、基板11、ならびに基板11に順次積層されている、第1集電体12、第1電極13、固体電解質14、第2電極15、および第2集電体16からなる。図1では、第1電極13を正極とし、第2電極15を負極としている。第1電極13は、その全体が固体電解質14で完全に覆われている。第2電極15は、固体電解質14を介して、第1電極13と対向するように配置される。さらに、第2電極15は、その全体が第2集電体16で完全に覆われている。

なお、第1電極13が負極であり、第2電極15が正極であってもよ

い。

上記基板 11 としては、アルミナ、ガラス、ポリイミドフィルム等の電気絶縁性基板、シリコン等の半導体基板、あるいはアルミニウムや銅等の導電性基板などを用いることができる。ここで、基板はその表面粗さが小さいことが好ましいため、鏡面板など、表面が平らな基板を用いることが有用である。

第 1 集電体 12 としては、薄膜形成可能な電子伝導性材料からなるものを用いることができる。このような材料としては、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム－錫酸化膜）などが挙げられる。また、上記材料以外でも、電子伝導性があり、かつ第 1 電極と反応しない材料を用いることができる。ただし、基板 11 として、アルミニウム、銅、ステンレス鋼などの導電性材料からなるものを用いる場合には、これが集電体として機能するので、第 1 集電体 12 は不要である。

正極である第 1 電極 13 としては、薄膜に形成可能な正極活物質材料からなるものを用いることができる。例えば、全固体リチウム二次電池の場合には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、または遷移金属酸化物である酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、硫化チタン (TiS_2) などからなるものを正極として用いることが好ましい。

負極である第 2 電極 15 としては、薄膜形成可能な負極活物質材料からなるものを用いることができる。例えば、全固体リチウム二次電池の場合には、グラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料、シリコン (Si)、シリコン酸化物 (SiO_x ($0 < x < 2$))、スズ合金、リチウムコバルト窒化物 (LiCoN)、Li 金属またはリチウム合金

(例えば、LiAl) などからなるものを負極として用いることが好ましい。

第2集電体16としては、薄膜形成可能な電子伝導性材料からなるものを用いることができる。このような材料としては、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO、炭素材料などが挙げられる。また、上記の材料以外にも、電子伝導性であり、かつ固体電解質14および第2電極15と反応しない材料を用いることもできる。

図1の全固体電池には、上で説明したような固体電解質が用いられる。本発明の固体電解質は、湿潤雰囲気下でも高いイオン伝導度を維持することができる。このため、このような固体電解質を用いる全固体電池は、湿潤雰囲気下でも、その電池性能、例えば、充放電レート特性の低下を抑制することが可能となる。また、このような固体電解質が全固体電池に用いられる場合、その厚さは、0.1～10 μ mであることが好ましい。

また、このような全固体電池を複数個積層して、積層電池とすることも可能である。

さらに、第2集電体16の上に、樹脂やアルミラミネートフィルムを積層して、電池の保護層とすることもできる。

本実施形態では、本発明のP、Li、Oおよび遷移金属元素Tからなる固体電解質を、全固体リチウム二次電池に用いた場合を示したが、全固体リチウム二次電池以外の電池にも、本発明の固体電解質を用いることができる。

次に、図1に示される全固体電池の作製方法について説明する。

図1に示される全固体電池は、例えば、基板11上に、第1集電体12、第1電極13、固体電解質14、第2電極15、および第2集電体16を、順番に積層することによって作製することができる。

次に、その作製方法を、具体的に説明する。

基板 1 1 上に、第 1 集電体 1 2 が、上記のような材料を用いて、スパッタリング法や蒸着法を用いて形成される。スパッタリング法としては、例えば、マグネトロン、高周波発生装置などの手段により、ターゲットを、アルゴン雰囲気下、酸素雰囲気下、あるいはアルゴンと酸素との混合雰囲気下でスパッタするスパッタリング法（例えば、rf マグネトロンスパッタリング法など）が挙げられる。蒸着法としては、抵抗加熱蒸着法、インビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザーアブレーション法などが挙げられる。また、第 1 電極 1 3、第 2 電極 1 5 および第 2 集電体 1 6 も、第 1 集電体 1 2 と同様に、スパッタリング法や蒸着法を用いて形成することができる。

次いで、第 1 集電体 1 2 上に、正極である第 1 電極 1 3 が、上記のような正極材料を用いて形成される。

次に、固体電解質 1 4 が、第 1 電極 1 3 を覆うようにして形成される。

固体電解質 1 4 は、上述したように、リン酸リチウムと、遷移金属元素 T の単体、遷移金属酸化物、またはリチウム含有遷移金属酸化物とを用いるスパッタリング法または蒸着法を用いて形成される。

次に、負極である第 2 電極 1 5 が、上記のような負極材料を用いて、固体電解質 1 4 の上に形成される。

最後に、第 2 集電体 1 6 が、上記のような集電体用材料を用いて、第 2 電極 1 5 を覆うように形成されることにより、全固体電池が作製される。

全固体電池を、所定の寸法および形状とするために、第 1 集電体 1 2、第 1 電極 1 3、固体電解質 1 4、第 2 電極 1 5、第 2 集電体 1 6 のそれぞれの寸法および形状を規定した所定のマスクを用いて、作製してもよい。

また、上記全固体電池は、上記スパッタリング法や蒸着法のような真空下での薄膜作製方法以外の方法を用いて作製することもできる。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1

固体電解質中に含まれる遷移金属元素 T の種類を変えて、試験セルを作製した。この試験セルは、図 2 に示されるように、シリコン基板 21、白金集電体層 22、固体電解質層 23、および白金集電体層 24 から構成した。

まず、第 1 工程で、シリコン基板 21 の所定の位置に、白金をターゲットとする rf マグネトロンスパッタ法で、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の白金集電体層 22 を形成した。このとき、シリコン基板 21 としては、表面酸化され、鏡面研磨された、表面粗さが 30 nm 以下のものを用いた。また、白金集電体層 22 の形成時には、窓 ($20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) を有するメタルマスクを用いた。

第 2 工程で、白金集電体層 22 上に、rf マグネトロンスパッタリングを 2 時間行うことにより、厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の固体電解質層 23 を形成した。このとき、窓の寸法が、 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ であるメタルマスクを用いた。

rf マグネトロンスパッタリングにおいては、ターゲットとして、オルトリン酸と、表 1 に示される遷移金属元素 T とを用いた。スパッタガスとしては、アルゴンを使用した。用いられる装置のチャンバー内圧を 2.7 Pa とし、ガス導入量を 10 sccm とし、オルトリン酸リチウムターゲットに照射される高周波のパワーを 200 w とした。また、遷移金属元素 T ターゲットに照射される高周波のパワーを制御して、リン

原子に対する遷移金属元素 T のモル比が 0.2 となるようにした。これにより、固体電解質の組成を、すべて $\text{Li}_{2.8}\text{PT}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ とした。

第 3 工程で、固体電解質層 23 の上に、固体電解質層 23 からはみ出さないように、白金をターゲットとする rf マグネトロンスパッタ法で、厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の白金集電体層 24 を形成して、図 2 に示されるような試験セルを作製した。ここで、白金集電体層を形成するとき、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の寸法の窓を有するメタルマスクを用いた。

このようにして得られた試験セルを、それぞれセル 1 ~ 17 とした。比較として、固体電解質が遷移金属元素 T を含まない試験セルを作製し、これを比較セル 1 とした。

次に、これらのセルを用いて、湿潤雰囲気下で 2 週間保存した後、試験セルのイオン伝導度の変化について調べた。

まず、作製直後に、試験セルの交流インピーダンスを測定した。

次いで、その試験セルを、相対湿度が 50 % で、温度が $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で 2 週間保存した。

2 週間保存した後、試験セルの交流インピーダンスを測定した。

ここで、上記交流インピーダンスの測定において、平衡電圧をゼロとし、印加される電圧の振幅を $\pm 10\text{ mV}$ とし、そして用いられる周波数領域を 10^5 Hz から 0.1 Hz までとした。交流インピーダンス測定の結果から、イオン伝導度を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

ここで、表 1 において、2 週間保存した後のセルのイオン伝導度は、試験セル作製直後のイオン伝導度に対する百分率値として示した。

表 1

	遷移金属元素	2 週間保存後の イオン伝導度
セル 1	Ti	73.61
セル 2	V	72.54
セル 3	Cr	75.00
セル 4	Mn	72.16
セル 5	Fe	73.13
セル 6	Co	76.50
セル 7	Ni	75.43
セル 8	Cu	76.19
セル 9	Zr	76.43
セル 10	Nb	72.86
セル 11	Mo	77.11
セル 12	Ru	73.25
セル 13	Ag	73.06
セル 14	Ta	71.94
セル 15	W	78.60
セル 16	Pt	75.98
セル 17	Au	76.97
比較セル 1	—	15.00

表 1 に示されるように、遷移金属元素 T とリン酸リチウムから作製された固体電解質においては、湿潤雰囲気下で 2 週間保存しても、イオン伝導度は、大きく変化しなかった。しかし、遷移金属元素 T を含まない従来の固体電解質においては、湿潤雰囲気下での保存により、そのイオン伝導性が大きく低下していた。

実施例 2

遷移金属元素 T としてタングステン (W) を用い、リン原子に対する W のモル比を、表 3 に示されるように変化させたこと以外、実施例 1 と

同様にして、試験セルを作製した。得られた試験セルを、それぞれ、セル 18～25 とした。また、比較として、固体電解質がタングステンを含まない試験セルを作製し、これを比較セル 2 とした。なお、この比較セル 2 は、上記比較セル 1 と同じものである。

これらのセルについて、イオン伝導度の測定を、実施例 1 と同様に行なった。得られた結果を、表 2 に示す。

また、これらのセルにおけるイオン伝導度に対する電子伝導度の割合を調べた。

作製直後の試験セルに、平衡電圧から +1.0 V の電圧を印加して、1 時間後に流れる電流値を測定した。この得られた結果から、電子伝導度を求めた。試験セル作製直後のイオン伝導度に対する電子伝導度の割合を、電子伝導度／イオン伝導度比率として、表 2 に示す。

表 2

	モル比 (W/P)	2 週間保存後の イオン伝導度	電子伝導度／イ オン伝導度比率
比較セル 2	0	15.00	5.58×10^{-7}
セル 18	0.005	29.30	5.81×10^{-7}
セル 19	0.01	73.83	6.21×10^{-7}
セル 20	0.05	75.93	6.11×10^{-7}
セル 21	0.1	76.04	6.22×10^{-7}
セル 22	0.2	78.60	8.19×10^{-7}
セル 23	0.5	75.35	8.31×10^{-7}
セル 24	0.52	73.36	2.95×10^{-6}
セル 25	0.6	69.05	4.76×10^{-3}

表 2 に示されるように、リンに対するタングステンのモル比が、0.01 以上の場合は、湿潤雰囲気下で保存しても、そのイオン伝導度は、大きくは変化しなかった。しかし、リンに対するタングステンのモ

ル比が、0.005の場合には、湿潤雰囲気下での保存により、イオン伝導度が大きく低下した。

また、リンに対するタングステンのモル比が0.50の場合、電子伝導度比率は、非常に低かった。一方、リンに対するタングステンのモル比が0.50より大きくなると、電子伝導度比率は、高くなった。

これらの結果より、リン原子に対する遷移金属元素のモル比は、0.01～0.5であることが好ましい。

実施例 3

固体電解質を形成するときに、遷移金属元素Tの単体の代わりに、表3に示される遷移金属酸化物を用いたこと以外、実施例1と同様にして試験セルを作製した。得られた試験セルを、それぞれセル26～39とした。また、セル26～39における固体電解質の組成を表3に示す。

また、比較として、固体電解質が遷移金属酸化物を含まない試験セルを作製し、これを比較セル3とした。なお、この比較セル3は、上記比較セル1と同様なものである。

これらのセルについて、実施例1と同様にして、イオン伝導度を求めた。得られた結果を、表3に示す。

表 3

	遷移金属酸化物	固体電解質の組成	2週間保存後の イオン伝導度
セル 26	TiO_2	$\text{Li}_{2.8}\text{PTi}_{0.2}\text{O}_{4.3}$	76.39
セル 27	V_2O_5	$\text{Li}_{2.8}\text{PV}_{0.2}\text{O}_{4.4}$	73.94
セル 28	Cr_2O_3	$\text{Li}_{2.8}\text{PCr}_{0.2}\text{O}_{4.2}$	76.61
セル 29	MnO_2	$\text{Li}_{2.8}\text{PMn}_{0.2}\text{O}_{4.3}$	72.73
セル 30	Fe_3O_4	$\text{Li}_{2.8}\text{PFe}_{0.2}\text{O}_{4.17}$	74.38
セル 31	Co_3O_4	$\text{Li}_{2.8}\text{PCo}_{0.2}\text{O}_{4.17}$	77.60
セル 32	NiO	$\text{Li}_{2.8}\text{PNi}_{0.2}\text{O}_{4.1}$	76.57
セル 33	CuO	$\text{Li}_{2.8}\text{PCu}_{0.2}\text{O}_{4.1}$	77.25
セル 34	ZrO_2	$\text{Li}_{2.8}\text{PZr}_{0.2}\text{O}_{4.3}$	78.34
セル 35	Nb_2O_5	$\text{Li}_{2.8}\text{PNb}_{0.2}\text{O}_{4.4}$	75.00
セル 36	MoO_3	$\text{Li}_{2.8}\text{PMo}_{0.2}\text{O}_{4.5}$	78.61
セル 37	Ag_2O	$\text{Li}_{2.8}\text{PAg}_{0.2}\text{O}_{4.0}$	74.09
セル 38	Ta_2O_5	$\text{Li}_{2.8}\text{PTa}_{0.2}\text{O}_{4.4}$	75.54
セル 39	WO_3	$\text{Li}_{2.8}\text{PW}_{0.2}\text{O}_{4.5}$	80.47
比較セル 3	—	Li_3PO_4	15.00

表 3 に示されるように、セル 26 ～ 39 については、湿潤雰囲気下で 2 週間保存しても、イオン伝導度は、大きくは変化しなかった。一方、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質を用いた比較セル 3 では、湿潤雰囲気下での保存により、そのイオン伝導性が大きく低下した。

実施例 4

固体電解質を形成する場合に、遷移金属元素 T の単体の代わりに、表 4 に示されるようなりチウム含有遷移金属酸化物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、試験セルを作製した。このようにして得られた試験セルを、それぞれ、セル 40 ～ 48 とした。また、セル 40 ～ 48 における固体電解質の組成を表 4 に示す。

また、比較として、固体電解質がリチウム遷移金属酸化物を含まない試験セルを作製し、これを比較セル4とした。なお、この比較セル4は、上記比較セル1と同様なものである。

これらのセルについて、実施例1と同様にして、イオン伝導度を測定した。得られた結果を、表4に示す。

表 4

	リチウム含有 遷移金属酸化物	固体電解質の組成	2週間保存後の イオン伝導度
セル 40	Li_4TiO_4	$\text{Li}_{4.0}\text{PTi}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	75.69
セル 41	Li_3VO_4	$\text{Li}_{3.75}\text{PV}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	73.24
セル 42	Li_2CrO_4	$\text{Li}_{3.5}\text{PCr}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	75.40
セル 43	LiMnO_4	$\text{Li}_{3.25}\text{PMn}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	71.59
セル 44	Li_4ZrO_4	$\text{Li}_{4.0}\text{PZr}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	77.71
セル 45	Li_3NbO_4	$\text{Li}_{3.75}\text{PNb}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	74.64
セル 46	Li_2MoO_4	$\text{Li}_{3.5}\text{PMo}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	79.60
セル 47	Li_3TaO_4	$\text{Li}_{3.75}\text{PTa}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	74.82
セル 48	Li_2WO_4	$\text{Li}_{3.5}\text{PW}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	79.77
比較セル 4	—	Li_3PO_4	15.00

表4に示されるように、本発明の固体電解質においては、湿潤雰囲気下で2週間保存しても、イオン伝導度は、大きく変化しなかった。しかし、遷移金属元素を含まない従来のリン酸リチウムからなる固体電解質においては、湿潤雰囲気下での保存により、イオン伝導性が大きく低下した。

実施例 5

固体電解質の形成時に、遷移金属元素Tの単体の代わりに、リチウム含有遷移金属酸化物であるタングステン酸リチウム (Li_2WO_4) を

用いた。リン原子（P）に対するタングステンのモル比を、表 5 に示されるように変化させたこと以外、実施例 1 と同様にして、試験セルを作製した。このようにして得られた試験セルを、それぞれ、セル 4 9 ～ 5 4 とした。なお、セル 5 1 は、実施例 4 のセル 4 8 と同じものである。

これらのセルについて、実施例 1 と同様にして、イオン伝導度を測定した。得られた結果を、表 1 2 に示す。

表 5

	固体電解質の組成	2 週間保存後の イオン伝導度
セル 49	$\text{Li}_{3.02}\text{PW}_{0.01}\text{O}_{4.04}$	80.09
セル 50	$\text{Li}_{3.2}\text{PW}_{0.1}\text{O}_{4.4}$	73.27
セル 51	$\text{Li}_{3.5}\text{PW}_{0.25}\text{O}_{5.0}$	79.77
セル 52	$\text{Li}_{3.66}\text{PW}_{0.33}\text{O}_{5.32}$	78.60
セル 53	$\text{Li}_{5.0}\text{PWO}_{8.0}$	77.10
セル 54	$\text{Li}_{7.0}\text{PW}_{2.0}\text{O}_{12.0}$	76.19

表 5 に示されるように、湿潤雰囲気下で 2 週間保存しても、イオン伝導度は、大きく変化しなかった。

実施例 6

次に、表 5 に示される組成で表される固体電解質と Li 金属との反応性を調べるため、図 3 に示されるような試験セルを作製した。この試験セルは、シリコン基板 3 1、白金集電体層 3 2、固体電解質層 3 3、およびリチウム金属層 3 4 から構成した。

この試験セルは、図 2 に示される試験セルの白金集電体層 2 4 の代わりに、Li 金属層 3 4 を、抵抗加熱蒸着法で形成したこと以外、実施例 5 と同様にして作製した。このようにして得られた試験セルを、それぞ

れ、セル 55 ～ 60 とした。

得られたセルを、露点温度が -40°C のドライエアー環境下にある部屋に設置した 20°C の恒温槽の中に 2 週間保存した。保存後のこれらのセルの Li 金属層の状態を目視で観察した。表 6 に、その結果を示す。

表 6

	2 週間保存後の リチウム層
セル 55	○
セル 56	○
セル 57	○
セル 58	○
セル 59	○
セル 60	×

○：安定に存在（金属色あり）

×：黒色に変化

表 6 に示されるように、セル 60 では、固体電解質と Li 金属とが反応し、Li 金属層が黒色に変化していた。一方、セル 55 ～ 59 では、これらのセルをドライエアー環境下で 2 週間保存したとしても、Li 金属層が安定に存在していた。この結果により、リン原子に対するタングステンのモル比が $0.01 \sim 1$ である場合には、固体電解質と Li 金属層とが、反応しないことがわかる。

以上により、リン原子に対する遷移金属元素 T のモル比が、 $0.01 \sim 1$ であればよいことがわかる。

実施例 7

リン酸リチウムと遷移金属元素からなる固体電解質を含む全固体電池を作製した。

本実施例においては、図 1 に示されるような全固体電池を作製した。ここで、第 1 電極は正極とし、第 2 電極は負極とした。

まず、第 1 工程において、シリコン基板 1 1 上に、r f マグネトロンスパッタ法で、白金からなる第 1 集電体層 1 2 を形成した。ここで、シリコン基板 1 1 としては、表面酸化され、鏡面研磨された、表面粗さが 30 nm 以下のものを用いた。白金集電体層 1 2 を形成するときには、窓 (20 mm×12 mm) を有するメタルマスクを用いた。また、白金集電体層 1 2 の厚さを、0.5 μ m とした。

第 2 工程において、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) をターゲットとして用いる r f マグネトロンスパッタリングを 2 時間行った。これにより、白金集電体層 1 2 上に、正極としてコバルト酸リチウムからなる第 1 電極層 1 3 を形成した。このとき、窓の寸法が 10 mm×10 mm であるメタルマスクを用いた。また、第 1 電極層 1 3 の厚さを、1 μ m とした。

ここで、r f マグネトロンスパッタリングにおいて、その装置のチャンバー内圧を 2.7 Pa とした。スパッタガスとしてはアルゴンと酸素との混合ガスを使用し、ガス導入量を、それぞれ 7.5 sccm および 2.5 sccm とした。また、コバルト酸リチウムターゲットに照射される高周波のパワーを、200 W とした。

第 3 工程において、r f マグネトロンスパッタリングを 2 時間行うことにより、第 1 電極層 1 3 上に、厚さ 1 μ m の固体電解質層 1 4 を作製した。このとき、窓の寸法が 15 mm×15 mm であるメタルマスクを用いた。

ここで、r f マグネトロンスパッタリングのターゲットとして、オルトリン酸リチウムとタングステン (W) の 2 種類を用いた。また、スパッタガスとしてはアルゴン (Ar) を使用した。

r f マグネトロンスパッタリングにおいて、その装置のチャンバー内圧を 2.7 Pa とし、ガス導入量を 10 sccm とし、オルトリン酸リチウムターゲットに照射される高周波のパワーを 200 W とした。また、リン原子に対するタングステンのモル比が 0.2 となるように、タングステンターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。

第4工程において、固体電解質層14上に、抵抗加熱蒸着法により、負極である第2電極層15を形成した。このとき、窓の寸法が、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ であるメタルマスクを用いた。また、第2電極層15の厚さを、 $0.5 \mu\text{m}$ とした。

最後に、第5工程において、r f マグネトロンスパッタ法により、第2電極層15を完全に覆うように、厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の第2集電体層16を形成して、試験電池を作製した。ここで、第2集電体層16の形成時、窓の寸法が $20 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ であるメタルマスクを用いた。また、形成された第2集電体層16と第1集電体層12とが接触しないようにした。このようにして得られた試験電池を、電池1とした。

比較として、固体電解質がリン酸リチウムのみからなる試験電池を作製し、この電池を比較電池1とした。

得られた電池1と比較電池1の耐湿性を評価した。

まず、これらの電池を、相対湿度が 50% で、温度が 20°C の恒温槽中で2週間保存した。次いで、これら電池1および比較電池1の交流インピーダンスを測定した。

この交流インピーダンスの測定において、平衡電圧をゼロとし、印加される電圧の振幅を $\pm 10 \text{ mV}$ とし、また、用いられる周波数領域を 10^5 Hz から 0.1 Hz までとした。

交流インピーダンス測定から得られた結果から、これらの電池の内部インピーダンスを決定した。得られた内部インピーダンス値を表7に示

す。表 7 において、2 週間保存した後の電池の内部インピーダンスは、電池作製直後の内部インピーダンスに対する百分率値として示した。

表 7

	2 週間保存後の 内部インピーダンス
電池 1	127
比較電池 1	667

表 7 に示されるように、本発明の固体電解質を用いた試験電池においては、湿潤雰囲気下で 2 週間保存したとしても、その内部インピーダンスは大きく変化しなかった。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質を用いた比較電池 1 においては、内部インピーダンスが大きくなった。これは、湿潤雰囲気下での保存により固体電解質が劣化したためと考えられる。

実施例 8

固体電解質を形成するときに、リチウム含有遷移金属酸化物であるタングステン酸リチウム (Li_2WO_4) を用い、固体電解質の組成を、 $\text{Li}_{3.2}\text{PW}_{0.1}\text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Li}_{3.5}\text{PW}_{0.25}\text{O}_{5.0}$ 、または $\text{Li}_{3.66}\text{PW}_{0.33}\text{O}_{5.32}$ としたこと以外、実施例 7 と同様にして、試験電池を作製した。このようにして得られた試験電池を、それぞれ、電池 2 ～ 4 とした。

これらの電池 2 ～ 4 について、湿潤雰囲気下で 2 週間保存した後の内部インピーダンスを、実施例 7 と同様にして測定した。得られた結果を表 8 に示す。

表 8

	2 週間保存後の 内部インピーダンス
電池 2	125
電池 3	125
電池 4	127

表 8 に示されるように、電池 2 ～ 4 においては、湿潤雰囲気下で 2 週間保存したとしても、その内部インピーダンスは、大きく変化しなかった。

以上より、本発明の固体電解質を用いた全固体電池は、湿潤雰囲気下にある場合にも、その電気化学的な特性、例えば、充放電レート特性の劣化を抑制できることがわかる。

産業上の利用の可能性

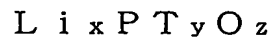
本発明により、湿潤雰囲気下で使用される場合でも、そのイオン伝導が高く維持される固体電解質を提供することができる。このような固体電解質は、全固体電池の固体電解質として使用することができる。

請求の範囲

1. Li、O、P および遷移金属元素からなる固体電解質。

2. 前記遷移金属元素が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt およびAu となる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

3. 以下の式：



(ここで、Tは遷移金属元素であり、 $x = 2 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、 $z = 3.5 \sim 8$)

によって表される請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

4. 前記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 0.5$ 、および $z = 3.5 \sim 4$ である請求の範囲第3項に記載の固体電解質。

5. 前記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.505 \sim 7$ である請求の範囲第3項に記載の固体電解質。

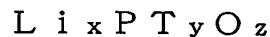
6. 前記式において、 $x = 2.01 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.52 \sim 8$ である請求の範囲第3項に記載の固体電解質。

7. 正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された請求の範囲第1項に記載の固体電解質を備える全固体電池。

補正書の請求の範囲

[2004年9月3日(03.09.2004)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲3は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1,4,5及び6は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) Li、O、Pおよび遷移金属元素からなる固体電解質であって、以下の式：



(ここで、Tは遷移金属元素であり、 $x = 2 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、 $z = 3.5 \sim 8$)

によって表される固体電解質。

2. 前記遷移金属元素が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuよりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

3. (削除)

4. (補正後) 前記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 0.5$ 、および $z = 3.5 \sim 4$ である請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

5. (補正後) 前記式において、 $x = 2 \sim 3$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.505 \sim 7$ である請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

6. (補正後) 前記式において、 $x = 2.01 \sim 7$ 、 $y = 0.01 \sim 1$ 、および $z = 3.52 \sim 8$ である請求の範囲第1項に記載の固体電解質。

補正された用紙 (条約第19条)

7. 正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された請求の範囲第 1 項に記載の固体電解質を備える全固体電池。

P C T 1 9 条 (1) に 基 づ く 説 明 書

請求の範囲第 1 項に、請求の範囲第 3 項の限定を組み込んだ。この補正に伴い、請求の範囲第 3 項を削除した。また、請求の範囲第 3 項に従属していた請求の範囲第 4 項～第 6 項を、請求の範囲第 1 項に従属させた。

FIG. 1

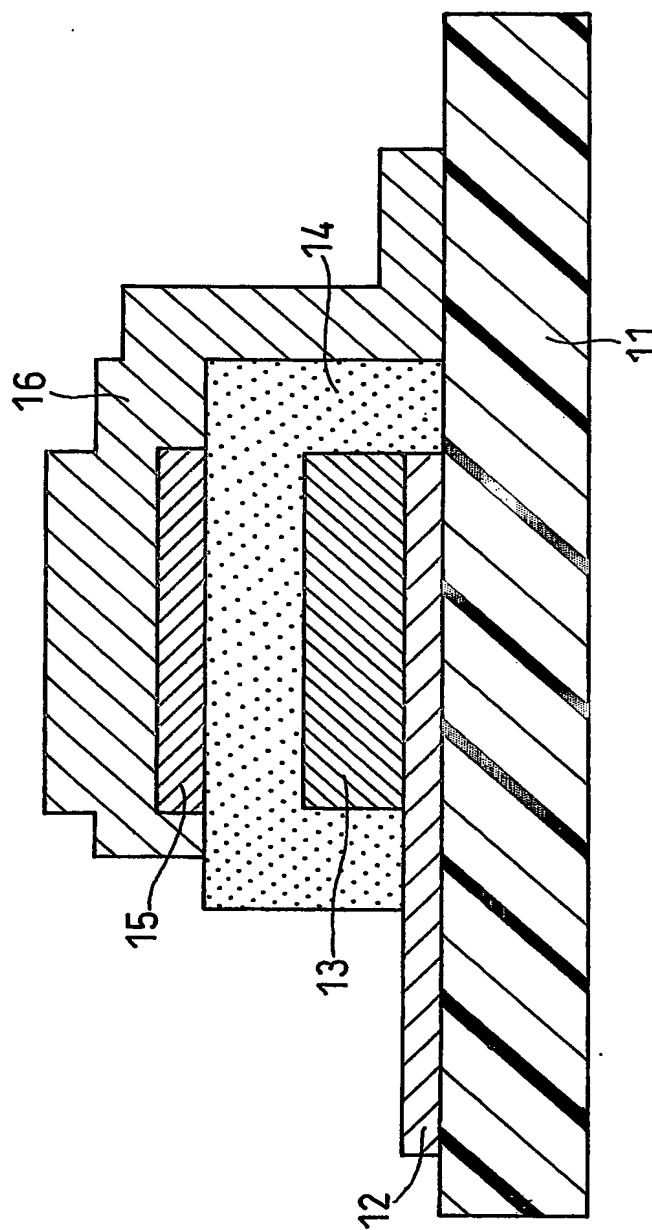


FIG. 2

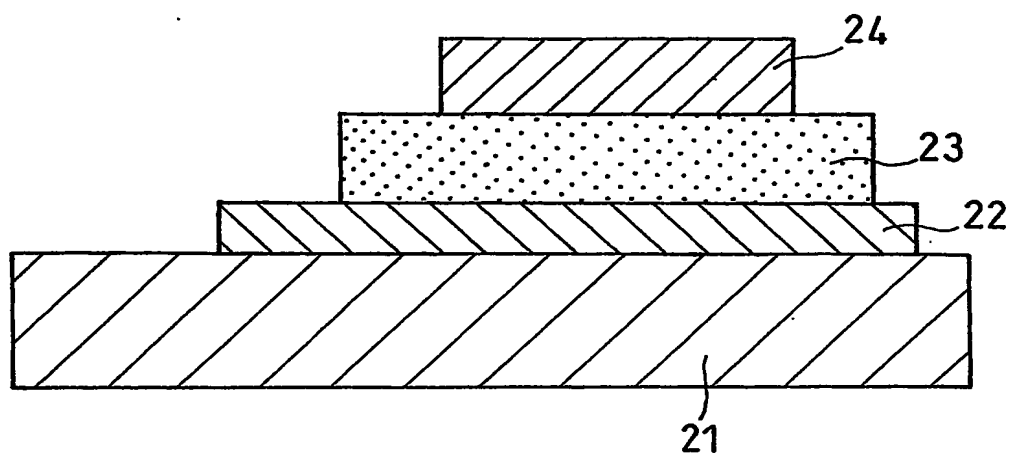
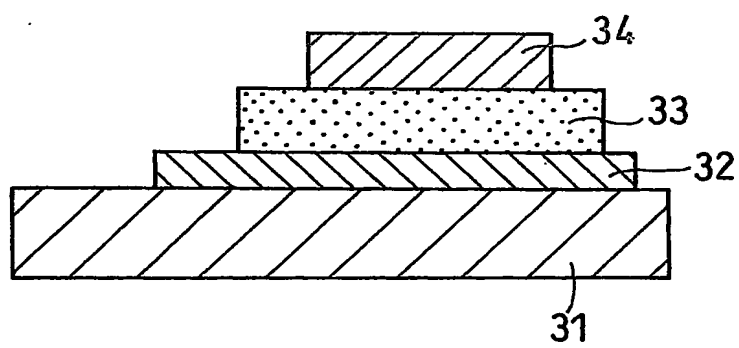


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-42862 A (Kyocera Corp.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims 1, 2; Par. No. [0020] (Family: none)	1, 2 3-6
X A	JP 2001-126758 A (Kyocera Corp.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0020], [0038] (Family: none)	1, 2 3-6
X A	JP 2000-200621 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 18 July, 2000 (18.07.00), Par. No. [0021] (Family: none)	1, 2 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application of patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2004 (27.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005424

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-109360 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims 1 to 3; detailed explanation of the invention & EP 992468 A1 & US 6254844 B1	1,2 3-6
X A	JP 5-299101 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93), Claims 1 to 4; Par. No. [0016]; examples (Family: none)	1,2 3-6
X A	JP 4-162306 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 05 June, 1992 (05.06.92), Claims 1, 2; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 15 (Family: none)	1,2 3-6
X A	JP 3-246868 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 05 November, 1991 (05.11.91), Claim 1; detailed explanation of the invention (Family: none)	1,2 3-6
X A	JP 3-29206 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 February, 1991 (07.02.91), Claims 1 to 5; detailed explanation of the invention & US 4985317 A	1,2 3-6
X A	JP 2-225310 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 September, 1990 (07.09.90), Claims 1 to 4; detailed explanation of the invention (Family: none)	1,2 3-6
X A	JP 11-7942 A (Matsushita Electric Industrial Co., 12 January, 1999 (12.01.99), Claims 1 to 3; detailed explanation of the invention (particularly, Par. No. [0038]) (Family: none)	1,2 3-6
P,X	JP 2003-346896 A (Fujitsu Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Par. No. [0006] (Family: none)	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005424

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 1-6
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005424

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-7 is linked only by the technical feature defined in claim 1.

This technical feature, however, cannot be a special technical feature since the technical feature defined in claim 1 is well known as described in documents 1-9 listed below.

Consequently, there is no special technical feature so linking the group of inventions of claims 1-7 as to form a single general inventive concept. Therefore, it appears that the group of inventions of claims 1-7 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of inventions defined in the claims of this international application and so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

In this international application, there are three claims, i.e. claims 2, 3 and 7, which directly refer to claim 1 as its dependent claims. Since there is no special technical feature linking claims 2, 3 and 7, this international application is considered to contain at least the following three groups of inventions without examining the other dependent claims in detail.

A: claim 2 referring to claim 1

B: claim 3 referring to claim 1 and its dependent claims

C: claim 7 referring to claim 1

[Document List]

1. JP 2002-42862 A (Kyocera Corp.), 08 February, 2002 (08.02.02)
2. JP 2001-126758 A (Kyocera Corp.), 11 May, 2001 (11.05.01)
3. JP 2000-200621 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 18 July, 2000 (18.07.00)
4. JP 2000-109360 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 April, 2000 (18.04.00)
5. JP 5-299101 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93)
6. JP 4-162306 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 05 June, 1992 (05.06.92)
7. JP 3-246868 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 05 November, 1991 (05.11.91)
8. JP 3-29206 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 February, 1991 (07.02.91)
9. JP 2-225310 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 September, 1990 (07.09.90)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 10/36, H01B 1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 10/36, H01B 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-42862 A, (京セラ株式会社), 2002. 02. 08 請求項1, 2、段落0020など (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 2001-126758 A, (京セラ株式会社), 2001. 05. 11 請求項1-3、段落0020, 0038など (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 2000-200621 A, (財団法人電力中央研究所), 2000. 07. 18 段落0021など (ファミリーなし)	1, 2 3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-109360 A, (工業技術院長), 2000. 04. 18 請求項1-3、発明の詳細な説明全般 & EP 992468 A1 & US 6254844 B1	1, 2 3-6
X A	JP 5-299101 A, (三洋電機株式会社), 1993. 11. 12 請求項1-4、段落0016、実施例など (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 4-162306 A, (日本電信電話株式会社), 1992. 06. 05 請求項1, 2、第2頁右上欄第19行一同頁左下欄第15行など (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 3-246868 A, (日本電信電話株式会社), 1991. 11. 05 請求項1、発明の詳細な説明全般 (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 3-29206 A, (日本合成ゴム株式会社), 1991. 02. 07 請求項1-5、発明の詳細な説明全般 & US 4985317 A	1, 2 3-6
X A	JP 2-225310 A, (松下電器産業株式会社), 1990. 09. 07 請求項1-4、発明の詳細な説明全般 (ファミリーなし)	1, 2 3-6
X A	JP 11-7942 A, (松下電器産業株式会社), 1999. 01. 12 請求項1-3、発明の詳細な説明全般 (特に段落0038) (ファミリーなし)	1, 2 3-6
P, X	JP 2003-346896 A, (富士通株式会社), 2003. 12. 05 段落0006など (ファミリーなし)	1, 2

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲第1項―第7項の発明は、請求の範囲第1項で規定される技術的事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、上述の請求の範囲第1項で規定される技術的事項については、下記の文献1―9に記載されているように公知であるから、当該技術的事項は、特別な技術的事項とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲第1項―第7項に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲第1項―第7項に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の数、すなわち、発明の数につき検討するに、本出願の請求の範囲は、請求の範囲第1項を直接引用する従属請求項として、第2項、第3項、第7項の3つがあり、この第2項、第3項、第7項の間に連関する特別の技術的事項を見出すこともできないから、他の従属請求項について詳細な検討をするまでもなく、

A：第1項を引用する第2項

B：第1項を引用する第3項及び従属項

C：第1項を引用する第7項

の、少なくとも3つの発明が記載されているものと認められる。

[文献一覧]

1. JP 2002-42862 A, (京セラ株式会社), 2002. 02. 08
2. JP 2001-126758 A, (京セラ株式会社), 2001. 05. 11
3. JP 2000-200621 A, (財団法人電力中央研究所), 2000. 07. 18
4. JP 2000-109360 A, (工業技術院長), 2000. 04. 18
5. JP 5-299101 A, (三洋電機株式会社), 1993. 11. 12
6. JP 4-162306 A, (日本電信電話株式会社), 1992. 06. 05
7. JP 3-246868 A, (日本電信電話株式会社), 1991. 11. 05
8. JP 3-29206 A, (日本合成ゴム株式会社), 1991. 02. 07
9. JP 2-225310 A, (松下電器産業株式会社), 1990. 09. 07

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
別紙参照のこと

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
請求の範囲第1-6項
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。